

5. Zusammenfassung

Hyperbranched Polymere stellen eine Polymerklasse mit einer Reihe interessanter Eigenschaften dar. Gegenüber ihren linearen Analoga zeichnen sie sich u.a. durch niedrigere Viskositäten, bessere Löslichkeiten, veränderte (meist höhere) Glasübergangstemperaturen und das Fehlen von kristallinen Bereichen aus. Sie lassen sich ausgehend von AB_x -Monomeren in einer Einstufen-Synthese darstellen. In der vorliegenden Arbeit wurden neue hyperbranched Polykondensate verschiedener Substanzklassen synthetisiert und charakterisiert:

Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure und 3,5-Diaminobenzoessäure

Die Synthese von hyperbranched Polyesteramiden erlaubt durch die Steuerung der Verzweigungs-dichte und der Anteile von Ester- bzw. Amid-Gruppen eine breite Variation von Struktur und Eigenschaften der Produkte. In diesem Teil der Arbeit wurde ausgehend von 3,5-Dihydroxy-benzoesäure (DHBA) und 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) das neue pentafunktionelle Esteramid-Monomer 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **6a** (die numerische Zuordnung der Verbindungen ist dem Experimentellen Teil zu entnehmen) hergestellt und dessen Homo- und Copolykondensation untersucht. Die Homopolykondensationen wurden sowohl nach der Acetat- als auch nach der Silylacetat-Eintopf-Methode durchgeführt und führten nach Optimierung der Reaktionsbedingungen zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten. Eine Kontrolle der Molekulargewichte sowie der inhärenten Viskositäten und Glasübergangs-temperaturen ließ sich durch Einbau des Kernmoleküls Bisphenol P in einem bestimmten Verhältnis erzielen. Durch Copolykondensation der 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)-aminobenzoessäure mit DHBA bzw. DABA wurden hyperbranched Copolyesteramide synthetisiert, die alle einen ähnlichen Verzweigungsgrad aufweisen, sich aber im Verhältnis der Ester- und Amid-Gruppen unterscheiden. Die Glasübergangstemperaturen der Produkte zeigten einen in Richtung der Polyesteramide mit höherem DABA-Anteil zunehmenden Verlauf, was auf die durch Wasserstoffbrücken-Bindungen reduzierte Segmentbeweglichkeit zurückzuführen ist. Weiterhin wurden durch Copolykondensation mit 3-Acetoxybenzoessäure **3** sowie (3'-Acetoxy-benzoyl)-3-aminobenzoessäure **7** hyperbranched Copolyesteramide hergestellt, die im Verzweigungsgrad und damit in den Polymereigenschaften variieren. In beiden Fällen liegen die Glasübergangstemperaturen der Copolymere zwischen denen der jeweiligen Homopolymeren und verhalten sich annähernd, wie es eine theoretische Berechnung per Fox-Gleichung vorhersagt. Bei allen durchgeführten Homo- und Copolykondensationen kam es während der Reaktion zu Umamidierungen, welche durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektiert und quantifiziert werden konnten.

Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von natürlichen Monomeren

In diesem Teil der Dissertation wurden hyperbranched Polyesteramide synthetisiert, die aus nicht toxischen, natürlich vorkommenden, aromatischen Monomeren aufgebaut sind. Diese haben

gegenüber „gängigen“ biologisch abbaubaren Polymeren, die typischerweise aliphatische Polyester sind, den Vorteil höherer Glasübergangstemperaturen, höherer Formbeständigkeitstemperaturen und besseren mechanischen Stabilitäten, gegenüber linearen aromatischen Polymeren zeichnen sie sich durch bessere Löslichkeiten aus. Ausgehend von Gallussäure wurden die beiden neuen multifunktionellen Monomere 3',4',5'-Trisacetoxybenzoyl-4-aminobenzoessäure **15a** und 3,5-Bis-(3',4',5'-trisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **16a** dargestellt und in Homo- und Copolykondensationen eingesetzt. Alle durchgeführten Homopolykondensationen beider Monomere führten, vermutlich infolge von thermischen Fries-Umlagerungen, zu vernetzten, unlöslichen Polymeren. Unvernetzte hyperbranched Copolykondensate konnten hergestellt werden, indem die Monomere **15a** und **16a** mit den natürlichen Monomeren Vanillinsäure und Phloretinsäure in variablen Verhältnissen copolykondensiert wurden. Diese Copolymere zeigten in verschiedenen Lösungsmitteln, darunter auch solche geringer oder mäßiger Acidität, hervorragende Löslichkeiten. Die DSC-Messungen ergaben, daß alle hergestellten hyperbranched Copolyesteramide vollkommen amorph sind und daher lediglich einen Glasübergang zeigen, welcher vom Anteil an Amid-Bindungen und vom Anteil an flexiblen -CH₂CH₂-Gruppen des Phloretinsäure-Bausteins abhängt.

Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophthalsäure

In diesem Abschnitt wurde ausgehend von kommerziellen Chemikalien in einer einfachen zweistufigen Synthese das neue multifunktionelle Monomer 5-(4'-Carboxy-2'-(3''-acetoxybenzoyl)aminophenoxy)isophthalsäure **21**, das den Zugang zu interessanten hyperbranched Homo- und Copolyesteramiden bietet, dargestellt. Homopolykondensationen des Monomers **21**, die zu löslichen Polymeren führten, konnten mittels der Silylacetat-Methode erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings waren die inhärenten Viskositäten der Produkte relativ gering. Durch Copolykondensation mit 3-Hydroxybenzoessäure konnten weiterhin hyperbranched Copolyesteramide synthetisiert werden, wobei sich die Verzweigungsdichte und damit die Polymereigenschaften der Produkte durch das eingesetzte Verhältnis der Ausgangsmomere steuern ließ.

Hyperbranched Polyesterimide ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure

Aromatische Polyimide weisen hervorragende thermische und mechanische Eigenschaften auf, sind aber in der Regel unschmelzbar. Die Verarbeitbarkeit kann u.a. durch den Einbau anderer funktioneller Gruppen, z.B. Ester-Gruppen, verbessert werden. Auch die Einführung von Verzweigungen in die Polymerhauptkette, kann prinzipiell die Löslichkeit erhöhen. In diesem Zusammenhang wurden in dieser Dissertation erstmals hyperbranched Polyesterimide synthetisiert und charakterisiert. In einer mehrstufigen Synthese wurde das trifunktionelle Esterimid-Monomer N-(4-(Carbonylphenyl)-4,5-bis-(4-acetoxyphenylthio)phthalimid **26a** und dessen Silylester **26b** hergestellt. Da die bei **26a** aufgrund des hohen Schmelzpunktes angelegten Temperaturen zu Vernetzungen führten, konnten erfolgreiche Homopolykondensationen nur mit

dem silylierten Monomer **26b** durchgeführt werden. Die niedrigeren Reaktionstemperaturen führten hierbei auf der einen Seite zwar zur weitgehenden Vermeidung von Vernetzungen, bedingten auf der anderen Seite aber auch nur mäßige Molekulargewichte der Produkte. Die Copolykondensation von **26a/b** mit dem linearen Esterimid-Monomer N-(4-Acetoxy-2-methylphenyl)trimellitimid **28a** bzw. dessen Silylester **28b** führte nur bei moderaten Reaktionsbedingungen zu löslichen Copolymeren, da diese Comonomere aus noch ungeklärten Gründen offenbar besonders anfällig für Vernetzungen sind. Vernetzungsfreie Copolyesterimide wurden komplikationslos durch Copoly-kondensation von **26a/b** mit 3-Hydroxybenzoesäure und 3,5-Dihydroxybenzoesäure hergestellt. Diese Copolymere wiesen ein relativ hohes Molekulargewicht auf, eine weitere Steigerung des Molekulargewichts durch Temperaturerhöhung schlug jedoch fehl, da dadurch wiederum Vernetzungs-Reaktionen initiiert wurden. Auch der Zusatz von Umesterungs-Katalysatoren zog keine Verbesserung der Ergebnisse nach sich.

Neue lineare und hyperbranched Polyamidimide

Polyamidimide verkörpern eine Polymerklasse, deren Eigenschaften zwischen denen reiner aromatischer Polyamide und Polyimide liegen. Sie zeichnen sich u.a. durch große mechanische Stärke, hohe thermische Stabilität und gute Hitzebeständigkeit aus. In dieser Arbeit wurden die neuen Amidimid-Monomere **33**, **34** und **35** hergestellt und davon ausgehend lineare Polyamidimide nach der Higashi-Methode synthetisiert. Da sich die optimalen Reaktionsbedingungen für diese Methode je nach Monomer unterscheiden, wurden bei Polykondensationen mehrere Reaktionsparameter variiert und es konnten Polyamidimide eines mittelgroßen Molekulargewichts gewonnen werden. Durch Copolykondensation der Amidimid-Monomere mit 3,5-Diamino-benzoesäure in verschiedenen Verhältnissen wurden anschließend erstmalig hyperbranched Poly-amidimide dargestellt, deren inhärente Viskositäten ebenfalls auf mittelgroße Molekulargewichte der Polymere hindeuten. Bei allen synthetisierten Produkten waren in den Elementaranalysen auffälligerweise deutlich niedrigere C- und N-Werte festzustellen. Die Vermutung einer Feuchtigkeitsaufnahme der Polyamidimide konnte durch erneute Durchführung von Elementaranalysen nach besonders intensiver Trocknung nicht verifiziert werden. Eine definitive Erklärung für die abweichenden Werte steht z.Z. noch aus.

In Situ-Endgruppen-Modifizierung von hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

Im Gegensatz zu linearen Polymeren steigt bei hyperbranched Polymeren die Zahl der Endgruppen parallel mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten an, so daß diese die Polymer-eigenschaften in einem starken Maße beeinflussen. In diesem Teil der Dissertation wurden in einem einfachen, praktikablen Eintopf-Verfahren hyperbranched Polyester der 3,5-Dihydroxybenzoesäure mit diversen unterschiedlichen Endgruppen synthetisiert, indem 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid **40** nach der Silyl-Methode polykondensiert wurde und die Trimethylsiloxy-Gruppen nachfolgend in situ mit den gewünschten „Endgruppen-Säurechloriden“ acyliert wurden. Da ein zuverlässiger Vergleich der unterschiedlichen Polymere nur bei vergleichbaren Polymerisationsgraden gewährleistet ist, wurden zur Kontrolle des

Molekulargewichts das Monomer **40** mit dem Kernmolekül Bisanilin P copolykondensiert. Bei der Endgruppen-Modifizierung konnte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen ein Acylierungsgrad von 90-100% erzielt werden. Die Charakteristika, z.B. Löslichkeiten und Glasübergangstemperaturen, der synthetisierten funktionalisierten Polyester variierten stark mit den Endgruppen. Die niedrigsten T_g s wiesen die hyperbranched Polyester mit langen aliphatischen Endgruppen auf, da die aliphatischen Gruppen als Weichmacher wirken. An dem Polyester mit Methoxycinnamoyl-Endgruppe konnten einige erfolgreiche Photovernetzungs-Experimente durchgeführt werden. Eine potentielle Anwendung bei der Herstellung von Beschichtungen mit hohen mechanischen Eigenschaften ist durch diesen Ansatz denkbar.

Blockcopolyester aus Poly(ϵ -caprolacton) und hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) ist ein bioabbaubares Polymer, welches im biomedizinischen Bereich Anwendung findet. Durch Kombination mit anderen Polymeren läßt sich das Eigenschaftsprofil von PCL den Anforderungen verschiedener Anwendungsgebiete anpassen. Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die erstmalige Herstellung von Blockcopolyestern bestehend aus einem PCL-Block und einem hyperbranched Block der 3,5-Dihydroxybenzoesäure ausgearbeitet. Die Synthese erfolgte nach einer Eintopf-Strategie, die als ersten Schritt die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit Tributylzinnmethoxid als Initiator und als zweiten Schritt die „Anpolykondensation“ von 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid **40** nach der Silyl-Methode beinhaltete. Durch Veränderung der jeweiligen Blocklängen über das M/I-Verhältnis bzw. über den molaren Anteil des Monomers **40** konnte dabei eine Variation der rheologischen und thermischen Eigenschaften realisiert werden. Allerdings wurde auch mit Hilfe von Modellreaktionen fest-gestellt, daß das Ankoppeln der Verzweigungs-Monomere an den PCL-Block nicht quantitativ ist. Die DSC-Messungen wiesen infolge der Blockbildung in der ersten Aufheizkurve für den PCL- und den DHBA-Block je einen Glasübergangspunkt sowie einen Schmelzpeak des PCL-Blocks auf. Hingegen tritt in der Abkühlkurve kein Kristallisationspeak und folglich in der zweiten Aufheizkurve kein Schmelzpeak mehr auf, was den Schluß nahelegt, daß die hochverzweigten Blöcke einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten des PCL ausüben und dessen Rekrystallisation hemmen.